

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—129107

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 13/00
31/00

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7433—4D
7433—4D

④ 公開 昭和55年(1980)10月6日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 選択性透過膜の洗浄方法

① 特 願 昭54—37601

② 出 願 昭54(1979)3月28日

⑦ 発 明 者 藪下利男
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑧ 発 明 者 高殿純雄
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑦ 発 明 者 今村猶興
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑧ 発 明 者 多田直樹
茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

① 出 願 人 日東電気工業株式会社
茨木市下穂積1丁目1番2号

④ 代 理 人 弁理士 牧野逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

選択性透過膜の洗浄方法

2. 特許請求の範囲

(1) タンパク性物質を含有する原液の膜分離処
理に用いられた選択性透過膜を洗浄するに際して、
原液について

化学的酸素要求量 (ppm)

全蒸発残留物 (ppm)

により定義される膜面汚染指標が0.3以上である
とき、膜を酸化剤又は還元剤で洗浄することを特
徴とする選択性透過膜の洗浄方法。

(2) 酸化剤が次亜塩素酸塩であることを特徴と
する特許請求の範囲第1項記載の選択性透過膜の
洗浄方法。

(3) 還元剤が亜硫酸塩であることを特徴とする
特許請求の範囲第1項記載の選択性透過膜の洗浄
方法。

3. 発明の詳細な説明

(1)

本発明は選択性透過膜の洗浄方法に関し、詳しくは、特に、タンパク性物質含有原液の膜分離処理に用いた選択性透過膜の洗浄方法に関する。

逆浸透法及び限外濾過法で代表される膜分離法は、食品工業、医薬品工業等の分野において、例えば、タンパク質溶液の濃縮や精製、ホエーのようなタンパク質含有廃液の処理等に実用化されている。このように膜分離の実用化と共に、効果的な膜洗浄の開発が重要な課題となっている。特に、タンパク性物質含有原液の膜分離処理においては、タンパク性物質が膜面に付着すると、膜を目詰まりさせて、透水量や除去率を低下させるばかりではなく、微生物の繁殖を促進し、この結果、膜劣化や処理液の品質低下をもたらす。

従来より、一般に、タンパク性物質は膜面に付着しやすく、且つ、一旦付着すると、物理的又は化学的方法によつては膜面から除去し難いとされている。事実、膜面に強固に付着したタンパク性物質は、従来より知られているようなスポンジによる膜面擦洗等の物理的洗浄や、界面活性剤、ア

(2)

ルカリ等による化学的洗浄によつては、容易には除去されない。

更に、タンパク性物質含有原液の膜分離処理においては、種々の要因により原液の組成、性状が変化することが多く、これらを見放して膜を洗浄しても、膜面に付着したタンパク性物質が効果的に除去されないことがあり、不経済であると共に、膜劣化の原因ともなり、結局は、処理コストを高めることとなる。従つて、原液の性質に見合った適切な膜洗浄を見出すことが、効果的な膜分離処理を行なうために極めて重要な課題となつてゐる。

そこで、本発明者らは、種々のタンパク性物質を含有する原液の膜分離について広範且つ詳細な研究を重ねた結果、原液の性質から導かれる特定の指標が、原液に含まれるタンパク性物質の膜面への付着のしやすさ、及び膜面に付着したタンパク性物質の除去しやすさと密接な関係があり、指標がある臨界値以上になると、膜面にタンパク性物質が付着しやすくなると共に、付着したタンパク性物質が、物理的洗浄は勿論、界面活性剤やア

(3)

指標を有する場合には、タンパク性物質は膜面に付着しやすいと同時に、一旦付着すると、上記のような通常の洗浄方法によつては極めて除去し難いにもかかわらず、酸化剤又は還元剤水溶液にて洗浄すると、容易に除去され、膜性能は実質的に膜分離処理前の状態に回復する。

ここに、指標を算出するための化学的酸素要求量(以下、CODという。)及び全蒸発残留物(以下、T Sという。)はいずれも、水質検査上必須の検査項目であるから、本発明の方法の実施において、特に付加的な試験や実験が要求されない点も、本発明の利点である。

尚、本発明の方法において、タンパク性物質とは α -アミノ酸が酸アミド結合、所謂ペプチド結合によつて相互に結合した高分子含窒素化合物のはかに α -、 γ -及び δ -アミノ酸を有する含窒素化合物をも含むものとする。

本発明の方法において用いられる酸化剤の具体例としては、塩素、次亜塩素酸とその塩、好ましくは、ナトリウム塩(以下、塩は、好ましくは、

(5)

ルカリによる洗浄によつても極めて除去され難いが、酸化剤又は還元剤による洗浄によつては完全に除去されることを見出し、本発明に到つたものである。

本発明は、タンパク性物質を含有する原液の膜分離処理に用いられた選択性透過膜を洗浄するに際して、原液について

化学的酸素要求量(ppm)

全蒸発残留物(ppm)

により定義される膜面汚染指標が0.3以上であるとき、透過膜を酸化剤又は還元剤で洗浄することとを特徴とする。

興味あることに、上記に定義した膜面汚染指標(以下、単に指標という。)が0.3より小さいタンパク性物質含有原液を膜分離処理したときは、通常の処理条件下では、タンパク性物質は膜面に付着し難く、また、付着しても、通常のスポンジ等による擦洗や合成洗剤による洗浄によつて比較的簡単に除去される。しかし、原液が0.3以上の

(4)

ナトリウム塩である。)、亜塩素酸とその塩、過塩素酸とその塩、過酸化水素、過炭酸ナトリウム、オゾン等、また、過酢酸や過プロピオン酸のような過酸を挙げることができるが、好ましくは、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、有機過酸及び過炭酸ナトリウムが用いられる。一方、本発明において用いられる還元剤の具体例として、ヨウ化水素、硫化水素、水素化アルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化物、一酸化炭素、二酸化イオウ、亜硫酸等の低級酸化物や亜硫酸塩、亜硫酸塩のほか、硫化ナトリウム、硫化アンモニウム、次亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等、また、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類、糖類、ギ酸、シュウ酸等のように酸化段階の低い有機化合物を挙げることができるが、好ましくは、亜硫酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等が用いられる。

これらの酸化剤又は還元剤は、膜素材、原液の性状等に応じて適宜に選ばれ、また、同様に膜素

(6)

材や原液の性状等にもよるが、通常0.01～3.0重量%の水溶液として洗浄に用いられる。一般に、指標が大きい程、多量の酸化剤又は還元剤が必要とされる。

本発明の方法は、以上のように、原液の指標が0.3以上であるときに酸化剤又は還元剤により膜洗浄するものであつて、従来、原液の性質に無関係に、また、何らの指針もないままに行なわれてきた膜洗浄について、新たにその適切な時期及び最適の方法を提供するものである。特に、原液の性状が変動する場合、本発明の方法は原液の性状に応じて洗浄すべき絶好のタイミングを与えるので、従来、不必要になされてきた過剰洗浄による不経済性及び膜劣化の問題が解消される。

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

チーズ製造工場より発生するTS 1.25%、COD 9000ppm(指標0.72)のホエーを内径1.5mm、膜面積8.8㎡の内圧管状方式の限外ろ過装置(膜は日東電気工業株式会社製ポリオレフィン系

(7)

第 1 表

		透水速度 (ml/m ² ・h)	
		純 水	ホエー濃縮液
実施例 1	処理開始時	3.0	0.48
	連続処理後	0.38	0.23
	次亜塩素酸ナトリウム洗浄後	2.9	0.45
比較例 1	中性洗剤洗浄後	0.40	0.28
比較例 2	アルカリ洗浄後	0.55	0.31

実施例 2

バレイショデンプン製造工場より排出されるTS 4.5%、COD 15000ppm(指標0.33)のデカンター排液を内径1.25mm、膜面積1.75㎡の内圧管状方式の逆浸透装置(膜は日東電気工業株式会社製酢酸セルロース膜NTR-1095)に流量1.0ml/時、操作圧力4.0kg/cm²、温度20℃の条件で供給し、減容比1/2まで濃縮する膜処理を1週間連続して行なつた。

膜処理開始時、連続処理後、及びこの連続処理

(9)

膜NTR-2020)に流量3ml/時、操作圧力3.5kg/cm²、温度15℃の条件で供給し、減容比1/5まで濃縮する膜分離処理を1か月連続して行なつた。

膜処理の開始時、連続処理後、及びこの連続処理後の膜を本発明に従つて次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素量0.1%)で洗浄したときの純水の透水速度(供給圧3.0kg/cm²、温度25℃)及びホエー5倍濃縮液(供給圧3.5kg/cm²、温度15℃)を第1表に示す。また、比較例として、連続処理後の膜を中性洗剤「ボナス」(P&Gサンホーム社製)に30時間浸漬したとき、及びpH12のアルカリ水溶液に30時間浸漬したときの純水透水速度及びホエー5倍濃縮液の透水速度を上記と同様にして測定し、併せて第1表に示す。

明らかに、本発明の方法によれば、膜の透水速度はほぼ処理開始時の水準に戻るが、中性洗剤やアルカリによる洗浄によつては膜機能は殆ど回復しない。

(8)

後の膜を次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素0.07%)で洗浄したときの純水及びデカンター排液2倍濃縮液の透水速度(供給圧力4.0kg/cm²、温度25℃)を第1表に示す。また、比較例として、連続処理後の膜を前記中性洗剤に30時間浸漬して洗浄したときの純水及びデカンター排液2倍濃縮液の透水速度(供給圧力4.0kg/cm²、温度25℃)を第1表に示す。

第 2 表

		透水速度 (ml/m ² ・h)	
		純 水	デカンター排液濃縮液
実施例 2	処理開始時	0.92	0.41
	連続処理後	0.51	0.22
	次亜塩素酸ナトリウム洗浄後	0.88	0.40
比較例 3	中性洗剤洗浄後	0.51	0.22

実施例 3

水産加工工場より排出されるTS 3750ppm、COD 2000ppm(指標0.53)の魚肉さらし

(10)

第 3 表

		透水速度 ($m^3/m^2 \cdot h$)	
		純 水	魚肉さらし水 濃縮液
実施例 3	処理開始時	3.5	0.48
	連続処理後	2.3	0.30
	亜硫酸ナトリ	3.3	0.47
	ウム洗浄後		
比較例 4	アルカリ洗浄後	2.6	0.34

水を内径 1.5 m 、膜面積 0.76 m^2 の内圧管状方式の限外ろ過装置（膜は実施例 1 と同じ）に流量 1.2 m^3 /時、操作圧力 3.5 kg/cm^2 、温度 15 $^{\circ}C$ の条件で供給し、減容比 1/5 まで濃縮する膜処理を 24 時間連続して行なった。

膜処理開始時、連続処理後、及びこの連続処理後の膜を本発明に従って 1000 ppm の亜硫酸ナトリウム水溶液に 1 時間浸漬して洗浄したときの純水（供給圧力 3.5 kg/cm^2 、温度 25 $^{\circ}C$ ）及び上記魚肉さらし水の 5 倍濃縮液（供給圧力 3.5 kg/cm^2 、温度 15 $^{\circ}C$ ）の透水速度を第 2 表に示す。また、比較例として、上記連続処理後の膜を pH12 のアルカリ水溶液に 2 時間浸漬したときの純水及び 5 倍濃縮した魚肉さらし水の透水速度を上記と同様に測定した。結果を第 2 表に併せて示す。

特許出願人 日東電気工業株式会社

代理人 弁理士 牧 野 逸 郎

